كلية العلوم

القسم : **الفيزياء**

السنة : **الثانية**

المادة : ترموديناميك

المحاضرة : السابعة /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2025

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

الغازات الحقيقية وخصائصها الجزيئية

معادلة فان در فالس van der waales

إن الغاز المثالي هو غاز حقيقي أهملت فيه قوى التأثير المتبادل بين الجزيئات وحجم الجزيئة ويخضع لمعادلة الحالة من أجل مول واحد التالية :

$$PV = RT \qquad (1)$$

يقترب الغاز الحقيقي من المثالي كلما ارتفعت درجة حرارته وتناقص ضغطه أما في درجات الحرارة المنخفضة والضغوط العالية (الكثافة عالية) فإن الغاز يبتعد عن المثالي ولا يجوز عندها تطبيق معادلة الحالة وبالتالي يجب البحث عن معادلة مناسبة وبهذه الحالة يجب الدراسة على نطاق الفيزياء الإحصائية ومع ذلك تم إيجاد عدد كبير من معادلات حالة للغاز الحقيقي بطريقة نصف تجريبية (افتراضات نظرية وتحقق تجريبي) وإن أبسط هذه المعادلات هي معادلة فان در فالس

نستنتج هذه المعادلة على الصورة الكيفية التالية :

تؤثر جزيئات الغاز الحقيقي على بعضها البعض على عكس الغاز المثالي وأنه الطاقة الكامنة تتعلق (بالتأثير المتبادل) بالمسافة بين مراكز الجزيئات، نعرف أن جزيئات الغاز الحقيقي عبارة عن كرات تتجاذب وتتنافر. تتدافع عندما تكون المسافة r بين الجزيئات أصغر من r_0 (المسافة بين جزيئتين أو قطر الجزيئة الواحدة) وتتزايد مع اقتراب الجزيئات بعضها من بعض وعندما تكون $r > r_0$ تنشأ بين الجزيئات قوى تجاذب ضعيفة وهذه القوى تتناقص ببطء بتباعد هذه الجزيئات.

يجب أن نحسن تصحيح على معادلة الحالة للغاز المثالي بحيث يرتبط التصحيح الأول بقوى التدافع بين الجزيئات بحيث تكون كل جزيئة محاطة بكرة نصف قطرها $(r_0 = 2d)$ حيث d نصف قطر الجزيئة

فإذا أهملنا تصادم أكثر من جزيئتين وبالتالي الحجم الذي تحتله جزيئة واحدة هو $4 \cdot \frac{4}{3}\pi d^3 = 4V_0$ لأن نقصد عن الحجم الوارد في معادلة الحالة للغاز المثالي بالحجم الحر الذي تستطيع الجزيئات التحرك فيه والذي يساوي $V - b$ حيث b هو تصحيح $N_A \cdot 4V_0$ (N_A عدد أفوكادرو) وبالتالي نضع معادلة الحالة

وهي معادلة كلاوزيوس من أجل مول واحد

$$P = \frac{RT}{V-b} \qquad (2)$$

أي عندما $P \to \infty$ فإن حجم الغاز لا ينتهي إلى الصفر كما في الغاز المثالي إنما $V \to b$

التصحيح الثاني وينطبق تأثير قوى التجاذب بين الجزيئات، فالجزيئات المتحركة نحو جدار الوعاء تتأثر بقوى جاذبية بقية الجزيئات مما يؤدي إلى فرملة الجزيئة والإقلال من قوة صدمها بجدار الوعاء وبالتالي من ضغط ΔP وبالتالي يجب أن نطرح قيمة إضافية للضغط بمقدار $\frac{a}{V^2}$ وهو متناسب عكساً مع V^2 وبالتالي تصبح المعادلة كما يلي

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \qquad (3)$$

وتكتب على الشكل التالي

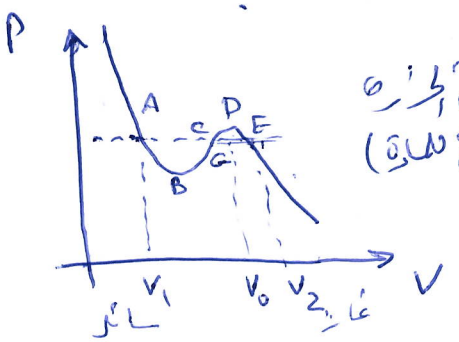
$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \qquad (4)$$

وهي معادلة فان دير فالس من أجل مول واحد حيث a و b ثابتين يتعلقان بنوع الغاز.

وإذا اعتبرنا هذه المعادلة لتحديد الحجم نجد أنه نكتبها بالشكل

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0 \qquad (5)$$

وهي معادلة من الدرجة الثالثة ولها إما جذر حقيقي وجذران تخيليان أو ثلاثة جذور حقيقية وبالتالي فإنه أي مستقيم على المستوي P, V موازٍ للمحور V يقطع المنحني إما بنقطة واحدة أو ثلاث نقاط كما يبين الشكل



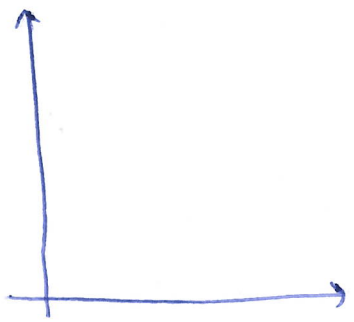
وهذا الشكل يمثل بيان معادلة فان دير فالس متساوي درجة الحرارة

1- يوافق القسم الأيسر الهابط حتى A الحالة السائلة للمادة

2- أما القسم الصاعد حتى E يوافق الحالة الغازية

ولا يمكن الانتقال لهذه الحالة السائلة إلى الغازية وبالعكس في الشروط العادية وهو خط متساوي الضغط (الزرقاء) ABCDE وإما وفق المستقيم AE المتساوي الحرارة (ايزوترم) حقيقي ويجب أنه يحقق وضع المستقيم المتساوي الضغط تماما بحالتيه CDE & ABC

إذا تغير شكل المنحني بالاقتراب من A أو من E كما كانت كذلك لكل أو الغاز الكبر في الحجم وبالتالي إذا رمزنا للحجم الأعظمي لمول من السائل وللحجم الأصغري لمول من الغاز في الدرجة T بالرمزين V_1 & V_2 على الترتيب فيكون حجم الحجم تضائيه الطور V_0 في النقطة G عموما



$$V_0 = xV_1 + (1-x)V_2$$

حيث x النسبة المئوية للسائل في الحجم في الحالة G وبالتالي نكتب

$$\frac{x}{1-x} = \frac{V_2 - V_0}{V_0 - V_1} \qquad (6)$$

$$x = \frac{V_2 - V_0}{V_2 - V_1}$$

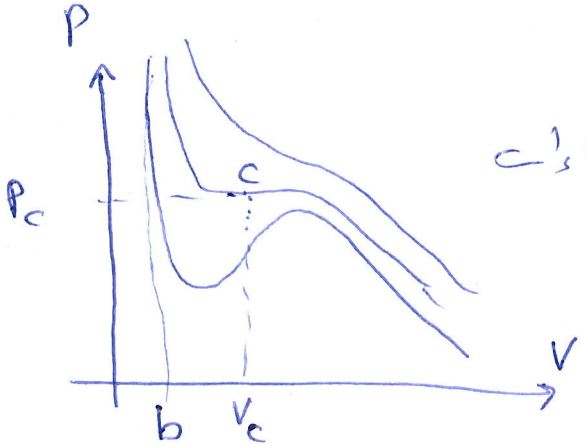
يعبر المنحنيان AB و DE في منحنى فان در فالس بالترتيب عن تزايد زائد للسائل والضغط زائد للبخار وتعذر الحصول عليها عمليا ضمن شروط خاصة. أما القسم BCD حيث $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$ فإنه يوافق حالات عدم استقرار للمادة ولا يمكن الحصول عليه عمليا

إن المعادلة الأكثر دقة والمعبرة عن سلوك الغاز الحقيقي هي الشكل

$$P = \frac{1}{V}\left[RT + \frac{A_1}{V} + \frac{A_2}{V^2} + \dots\right] \qquad (7)$$

حيث A_1, A_2 هي معاملات تابعة لدرجة الحرارة وتحدد تجريبيا ونحصل على معادلة فان در فالس لعينة المعاملات $A_1 = RTb - a$ وإهمال

النقطة الحرجة :



بارتفاع درجة الحرارة تتناقص سعة وانحناءات المنطقة الموافقة للتكاثف في منحنيات فان درفالس المتناقص درجة الحرارة وذلك لازدياد الكتلة النوعية للبخار المشبع وتتزايد النقطة c باتجاه تناقص الحجم . ولتناقص الكتلة النوعية لكل تتزايد النقطة c في اي منحنى تتزايد الحجم وعند درجة حرارة T_c (درجة حرارة حرجة) تتحول هذه المنطقة الى نقطة انعطاف ذات مماس افقي وبالتالي

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_c = 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_c = 0 \qquad (8)$$

هذه الخاصية الهامة لكل مادة تعتمد وفاقاً عليها ايجاد الاحداثيات الثلاثة للنقطة الحرجة (T_c, P_c, V_c) وهي احداثيات النقطة الحرجة. وبما ان الحدود الثلاثة للمعادلة (5) تتطابق في النقطة الحرجة فانه

$$(V-V_c)^3 = V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3 \qquad (9)$$

بالمساواة بين (5) و (9) نحصل على

$$3V_c = b + \frac{RT_c}{P_c} \quad , \quad 3V_c^2 = \frac{a}{P_c} \quad , \quad V_c^3 = \frac{ab}{P_c} \qquad (10)$$

وبحل هذه المعادلات نحصل على

$$V_c = 3b \quad , \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad , \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \qquad (11)$$

وباعتبار الاوساط

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad , \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad , \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

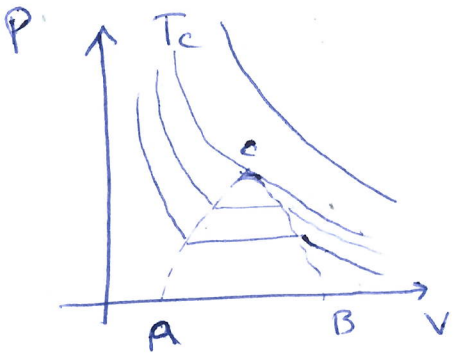
ضغط مختزل — حجم مختزل — درجة حرارة مختزلة

تأخذ معادلة فان درفالس

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r \qquad (12)$$

وبالتالي تصبح المحولات P_r, V_r, T_r عوضاً عن a, b التي تميز غاز عن آخر وعبرة وسيطية او متحولين عليها معرفة الثالث وتتطابق او تتوافق مع القيم التجريبية تتوافق مع معادلة فان درفالس (3)

(3)



لنعبر عن حالة مخنيات غاز حقيقي P, V
بعد استبدال منطقة الانحناءات بواقعة لمنطقة
التكاثف بمستقيمات متساوية الضغط كما في الشكل
تقسم المناطق إلى ثلاث مناطق
١- المنطقة المحددة بالمنحني من جهة A
٢- القسم العلوي من المستوي درجة الحرارة (منطقة الحالة ~~الحالة~~ الغازية)
٣- المنطقة الواقعة تحت المنحني AB وفيها نعبر عن حالات ثنائية الطور
سائل - بخار مشبع
في منطقة محاذية أعلى مستوى الحرارة الحرجة وعلى يمين المنحني من جهة B لا يمكن
الحصول على حالة ثنائية الطور ، وبارتفاع درجة الحرارة وازدياد الحجم
تقترب المنحنيات المتساوية درجة الحرارة من مستوى الدرجة للغاز المثالي
$$P.V = cte$$
نستنتج مما سبق أنه :
المعنى الفيزيائي للوسطاء P_c ، V_c ، T_c :
P_c الضغط الحرج هو الضغط الأعظمي للبخار المشبع
V_c الحجم الحرج هو الحجم المولي الأعظمي للسائل
T_c درجة الحرارة الحرجة هي درجة الحرارة العظمى التي يمكن عندها للمادة
أن تتواجد في الحالة السائلة .
وبالتالي كلما ازداد اقتراب من النقطة الحرجة كلما تناقص الفرق
بين الحجمين المولين للبخار والسائل ($V_2 - V_1$) وفي الحالة الحرجة ينعدم
أي إنه في النقطة الحرجة ينعدم الاختلاف في الخصائص
الفيزيائية للسائل والبخار

التوابع الترموديناميكية لغاز فان دير فالس

- **الانتروبية :** $S(V,T)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$= \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

وبتطبيق العلاقة (3)

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV \qquad (13)$$

بمكاملة العلاقة والحصول على الانتروبية ينتج عن علاقة إلى عن الحرارية بثبوت الحجم C_V لغاز فان دير فالس V من علاقة سابقة $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$ ينتج بعد التفاضل

(3) نجد $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$

أي أن C_V لغاز فان دير فالس لا تتعلق بالحجم فإننا نحصل بمكاملة (13) على

$$S = \int \frac{C_V(T)}{T} dT + R \ln(V-b) + cte \qquad (14)$$

إذا اعتبرنا أن C_V غير تابعة لدرجة الحرارة فإن $C_V = cte$ وهذا ممكن في مجال كبير لدرجات الحرارة نكتب

$$S - S_0 = C_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \ln\left(\frac{V-b}{V_0-b}\right) \qquad (15)$$

ومنه يمكن إيجاد انتروبية غاز فان دير فالس بدلالة حجم الغاز وضغطه.

- **الطاقة الداخلية :**

نحصل على الطاقة الداخلية لغاز فان دير فالس باستخدام العلاقتين (13) و

$$dU = T dS - P dV = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$$

وبالمكاملة

$$U = \int C_V(T) dT - \frac{a}{V} + cte \qquad (16)$$

وعندما $C_V = cte$ نجد

$$U - U_0 = C_V(T - T_0) - \frac{a}{V} + \frac{a}{V_0}$$

ليس من الصعب التعبير عن الطاقة الداخلية لغاز فان در فالس من خلال التحولات الطبيعية V و S لهذه الطاقة. نجد في فقرة أخرى من العلاقة (17) بالاعتماد على (15) في العلاقة

$$U - U_0 = C_V T_0 \left[\left(\frac{V_0 - b}{V - b} \right)^{R/C_V} \cdot \exp\left(\frac{S - S_0}{C_V} \right) - 1 \right] \quad (18)$$

- العلاقة بين الحرارتين النوعيتين

من العلاقة

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$= T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Big/ \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

بعد إستخراج العبارة الجزئية من العلاقة (3) نجد

$$C_p - C_V = R \left(P + \frac{a}{V^2} \right) \Big/ \left(P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right) \quad (19)$$

$$= R \left(1 + \frac{a}{PV^2} \right) \Big/ \left(1 - \frac{a}{PV^2} + \frac{2ab}{PV^3} \right)$$

نفرض $P >> \frac{a}{V^2}$ و $V >> b$ نجد بعد نشر العلاقة السابقة والاكتفاء بالحدود الصغيرة من الرتبة الأولى

$$C_p - C_V = R \left(1 + \frac{2a}{PV^2} \right) = R \left(1 + \frac{2a}{RTV} \right) \quad (20)$$

وبما أننا بعيدين عن منطقة التكاثف نكتب $PV = RT$